

IAP20 Rec'd PCT/PTO 03 JAN 2006

## 明 細 書

## 非水電解質二次電池

## 技術分野

- [0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関するものであり、詳細には黒鉛材料を負極活物質として用い、コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水電解質二次電池に関するものである。

## 背景技術

- [0002] 近年、金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、もしくは炭素材料などを負極活物質とし、化学式： $\text{LiMO}_2$  (Mは遷移金属) で表されるリチウム含有遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。
- [0003] 上記リチウム含有遷移金属複合酸化物の例としては、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ ) が代表的なものとして挙げられ、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。コバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用い、黒鉛などの炭素材料を負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、一般に充電終止電圧を4.1～4.2Vとしている。この場合、正極活物質は、その理論容量に対して50～60%しか利用されていない。従って、充電終止電圧をより高くすれば、正極の容量(利用率)を向上させることができ、容量及びエネルギー密度を高めることができる。
- [0004] しかしながら、電池の充電終止電圧を高めると、 $\text{LiCoO}_2$  の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じ易くなる。特に、充電状態において高温下で保存した場合には、正極と電解液との反応により生じるガスに起因する電池厚みの増加や反応生成物による抵抗増加、また正極材料の崩壊などにより、充放電特性の低下が生じるという問題があった。
- [0005] これまで正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、負極活物質として黒鉛材料を用いる非水電解質二次電池において、充電状態での高温保存特性を改善する手法としては、例えば特許文献1に記載されるように、フッ素原子置換芳香族化合物やス

ルホニル基を有する化合物を電解液中に含有させるなどの方法が提案されている。

- [0006] しかしながら、電池の充電終止電圧を従来の4.2Vよりも高くした場合(4.3V以上)、特許文献1にあるような、フッ素原子置換芳香族化合物やスルホニル基を有する環状化合物を電解液に添加しても、充電状態での高温保存による電池性能の低下が大きく、十分な改善には至っていなかった。

特許文献1:特開2003-203673号公報

#### 発明の開示

- [0007] 本発明の目的は、コバルト酸リチウムを正極活物質の主成分として用い、黒鉛材料を負極活物質として用いた非水電解質二次電池において、充放電容量が大きく、かつ充電状態での高温保存劣化の小さい電池を提供することにある。
- [0008] 本発明は、黒鉛材料を負極活物質として含む負極と、コバルト酸リチウムを正極活物質の主成分として含む正極と、非水電解液とを備える非水電解質二次電池であり、コバルト酸リチウムが周期律表IVA族元素及びIIA族元素を含み、かつ非水電解液がスルホニル基を有する化合物を0.2〜1.5重量%含んでいることを特徴としている。
- [0009] コバルト酸リチウムを正極活物質、炭素材料を負極活物質、非水溶媒を電解液に使用する電池において、充電状態で高温保存した際に電池厚みの増加や容量低下が生じるのは、充電により酸化状態が上がった活物質中のコバルトの触媒的作用による電解液の分解や、正極の結晶構造の破壊によるものと推測される。
- [0010] 本発明の非水電解質二次電池において、高い充電電圧で充電した際にも高温保存による電池厚み増加や特性低下が小さくなる原因についてその詳細は明らかではないが、コバルト酸リチウムに添加したIVA族元素及び／またはIIA族元素が、活物質表面のコバルトの活性を下げるとともに、電解液中に含有されるスルホニル基を有する化合物が分解することで、正極活物質表面に硫黄を有する被膜が形成され、正極と電解液との接触が阻害され副反応が抑制されるためと推察される。
- [0011] 後述の比較例において示すように、このような効果は、同種の硫黄を含む化合物であっても、硫黄酸素間の二重結合を1つしか含まないサルファイト基を有する化合物では得ることはできない。

- [0012] 本発明においての非水電解液中に含まれるスルホニル基を含む化合物としては、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートやジビニルスルホンが挙げられる。これらの化合物の好ましい含有量はその種類によって異なるが、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートでは0. 5-1. 5重量%が好ましく、ジビニルスルホンでは0. 2-0. 5重量%が好ましい。これらの含有量が少な過ぎると、容量劣化を抑制する効果が十分に現われない場合がある。また、多過ぎると正極表面上に形成される被膜が厚くなり過ぎて電池性能に悪影響を及ぼす場合がある。好ましい含有量が化合物の種類によって異なる原因は明確ではないが、化合物により分解の仕方が異なるためと推察される。上記理由からスルホニル基を有する化合物の総含有量としては0. 2-1. 5重量%であることが好ましい。
- [0013] スルホニル基を有する化合物は、上記化合物に限定されるものではなく、例えば、炭化水素鎖を有する鎖状化合物が好ましく用いられる。具体的には、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルビニルスルホン、エチレングリコールジメタンスルホネート、1, 3-プロパンジオールジメタンスルホネート、1, 5-ペンタンジオールジメタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジエタンスルホネートなどが挙げられる。
- [0014] また、本発明では負極活物質として黒鉛材料を用いているため、電解液中にさらにビニレンカーボネートを0. 5-4重量%含有していることが好ましい。これは、ビニレンカーボネートが分解して負極表面上に被膜を形成することにより、充電状態での高温保存時における負極と電解液との反応が抑制されるためである。また、同様の理由により、電解液に用いる溶媒はエチレンカーボネートを含むことが好ましい。
- [0015] 本発明におけるスルホニル基を含有する化合物の含有量及びビニレンカーボネートの含有量は、いずれも非水電解液の溶媒及び溶質の合計量に対する割合である。従って、スルホニル基を有する化合物の好ましい含有量は、溶媒及び溶質の合計100重量部に対し0. 2-1. 5重量部である。また、ビニレンカーボネートの好ましい含有量も、溶媒及び溶質の合計量100重量部に対し0. 5-4重量部である。
- [0016] 本発明の非水電解質二次電池の電解液に用いる溶媒は、特に限定されるものではなく、非水電解質二次電池の溶媒として一般に用いられるものを用いることができ

る。特に好ましい溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が挙げられる。これらの中でも、鎖状カーボネートとしてジエチルカーボネートを含有することが特に望ましい。また、本発明において、非水電解液中に含有される環状カーボネートと鎖状カーボネートの体積比は、10:90〜30:70とするのが好ましい。このような電解液を用いることにより、高充電状態・高温下における電解液の酸化分解反応がより進行しにくくなる。

[0017] 本発明における非水電解液の溶質としては、非水電解質二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiB}_{12}\text{Cl}_{12}$  など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$  (ヘキサフルオロリン酸リチウム) が好ましく用いられる。

[0018] 本発明において、正極活物質であるコバルト酸リチウムには、IVA族元素及びIIA族元素が含有される。IVA族元素として具体的には、チタン、ジルコニウム、及びハフニウムが挙げられる。これらの中でもジルコニウムが特に好ましく用いられる。IIA族元素として具体的には、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、及びラジウムが挙げられる。これらの中でも、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムが好ましく、マグネシウムが特に好ましい。

[0019] コバルト酸リチウム中に含まれるIVA族元素の含有量は、0.05〜2.0mol%であることが好ましい。また、IIA族元素の含有量としては、0.1〜2.0mol%であることが好ましい。これらの元素の含有量が少な過ぎると、容量劣化を抑制する効果が十分に得られない場合がある。また、これらの元素の量が多過ぎると、正極の放電特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0020] 本発明において、充電終止電圧を上昇させて電池の容量を向上させる場合、設計基準となる充電終止電圧において、正極と負極の対向する部分での充電容量比(負極充電容量/正極充電容量)が1.0〜1.2の範囲内であることが好ましい。このように、正極と負極の充電容量比を1.0以上に設定しておくことにより、負極の表面に金

属リチウムが析出するのを防止することができる。すなわち、充電終止電圧を4.3Vに設計する場合、及び4.4Vに設計する場合のいずれにおいても、正極と負極の対向する部分での充電容量比(負極充電容量/正極充電容量)は1.0〜1.2の範囲内であることが好ましい。また、充電終止電圧が4.4Vより高いと、電解液の分解や正極の崩壊の抑制効果が十分ではなくなるため、充電終止電圧は4.4V以下が好ましい。

[0021] 本発明の電解液は、黒鉛材料を負極活物質として含む負極と、周期律表IVA族元素及びIIA族元素を含むコバルト酸リチウムを正極活物質の主成分として含む正極と、非水電解液とを備える非水電解質二次電池に用いる電解液であり、スルホニル基を有する化合物を0.2〜1.5重量%含んでいることを特徴としている。

[0022] 本発明によれば、充放電容量が大きく、かつ充電状態での高温保存劣化の小さい非水電解質二次電池とすることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0024] 以下の方法により非水電解質二次電池を作製し、その充電保存特性を評価した。

[0025] (実施例1)

〔正極活物質の作製〕

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{ZrO}_2$ と $\text{MgO}$ を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{Mg}$ のモル比が1:0.99:0.005:0.005となるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850℃で20時間熱処理した。その後、粉碎することにより、平均粒子径が約14 $\mu\text{m}$ のリチウム含有遷移金属複合酸化物を得た。BET比表面積は0.4 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0026] 〔正極の作製〕

このようにして得た正極活物質に、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンと、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンと、活物質と導電剤と結着剤の重量比が90:5:5の比率になるようにして加えた後に混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、

その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることにより、正極を作製した。

[0027] 〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、活物質と結着剤と増粘剤の重量比が95:3:2の比率になるようにして加えた後に混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることにより、負極を作製した。

[0028] 〔電解液の作製〕

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比2:8で混合した溶媒に対し、ヘキサフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を、濃度が1mol/リットルとなるように溶解し、さらにビニレンカーボネート(VC)を溶媒と溶質の合計に対し、1.0重量%、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDDMS)を1.0重量%添加して、電解液を作製した。

[0029] 〔電池の作製〕

このようにして得た正極及び負極を、セパレーターを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、Ar雰囲気下のグローブボックス中にて、巻取り体を電解液とともにアルミニウムラミネートに封入することにより、電池規格サイズとして、厚み3.6mm×幅3.5cm×長さ6.2cmの非水電解質二次電池A1を得た。

[0030] なお、使用した正極活物質及び負極活物質の量は、充電終止電圧を4.4Vとした場合の正極と負極の充電容量比(負極の充電容量/正極の充電容量)が1.15となるようにしている。なお、この正極と負極の充電容量比は、以下の実施例及び比較例においても同様である。

[0031] 〔充電保存特性の評価〕

作製した非水電解質二次電池を、650mAの定電流で、電圧が4.4Vに達するまで充電し、さらに、4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の保存前放電

容量(mAh)を測定した。

- [0032] 上記電池を、上記の方法で4.4Vまで再充電した後、電池厚みを測定し、充電保存前の電池厚みとした。
- [0033] 上記再充電した電池を60℃に昇温した恒温槽中で5日間保存した後取り出し、十分に冷却した後の電池厚みを測定した。充電保存冷却後の電池厚みと充電保存前の電池厚みの差を、充電保存前の電池厚みで割って得た値を電池膨化率とした。
- [0034] 冷却後の電池を、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに低下するまで放電した後、上記の方法で4.4Vまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の保存後放電容量(mAh)を測定した。この保存後の放電容量を復帰容量と定義し、保存前の放電容量で割って得た値を容量復帰率とした。
- [0035] 表1に電池膨化率と容量復帰率の測定結果を示す。
- [0036] (実施例2)
- 電解液の作製において、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDDMS)を0.5重量%添加したこと以外は実施例1と同様にして、電解液を作製した。
- [0037] この電解液を用いて、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A2を作製し、充電保存特性を評価した。
- [0038] (実施例3)
- 電解液の作製において、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDDMS)を1.5重量%添加したこと以外は実施例1と同様にして、電解液を作製した。
- [0039] この電解液を用いて、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A3を作製し、充電保存特性を評価した。
- [0040] なお、本添加剤(BDDMS)は1.5重量%までしか溶解しなかったが、溶解度の高いスルホニル基含有化合物を添加する場合には、1.5重量%以上添加しても、同様の効果が得られると考えられる。
- [0041] (実施例4)
- 電解液の作製において、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDDMS)1.0重量%に代えて、ジビニルスルホン(VS)0.5重量%とする以外は実施例1と同様

にして、電解液を作製した。

[0042] この電解液を用いて、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A4を作製し、充電保存特性を評価した。

[0043] (実施例5)

電解液の作製において、ジビニルスルホン(VS)の添加量を0.2重量%としたこと以外は実施例4と同様にして、電解液を作製した。

[0044] この電解液を用いて、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A5を作製し、充電保存特性を評価した。

[0045] (比較例1)

電解液の作製において、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDDMS)を添加せずにビニレンカーボネート(VC)のみを添加したこと以外は実施例1と同様にして、電解液を作製した。

[0046] この電解液を用いて、実施例1と同様にして非水電解質二次電池X1を作製し、充電保存特性を評価した。

[0047] (比較例2)

電解液の作製において、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDDMS)1.0重量%に代えて、エチレンサルファイト(ES)2.0重量%とする以外は実施例1と同様にして、電解液を作製した。

[0048] この電解液を用いて、実施例1と同様にして非水電解質二次電池X2を作製し、充電保存特性を評価した。

[0049] (比較例3)

正極活物質の作製において、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{MgO}$ を添加せず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ を、LiとCoのモル比が1:1となるようにして正極活物質を作製したこと以外は比較例1と同様にして、正極活物質を作製した。

[0050] この正極活物質を用いて、比較例1と同様にして非水電解質二次電池X3を作製し、充電保存特性を評価した。

[0051] (比較例4)

電解液の作製において、ビニレンカーボネート(VC)1.0重量%と1,4-ブタンジ



オールジメタンスルホネート(BDDMS) 1.0重量%を添加したこと以外は比較例3と同様にして、電解液を作製した。

[0052] この電解液を用いて、比較例3と同様にして非水電解質二次電池X4を作製し、充電保存特性を評価した。

[0053] (比較例5)

電解液の作製において、ビニレンカーボネート(VC) 1.0重量%とジビニルスルホン(VS) 0.5重量%を添加したこと以外は比較例3と同様にして、電解液を作製した。

[0054] この電解液を用いて、比較例3と同様にして非水電解質二次電池X5を作製し、充電保存特性を評価した。

[0055] 上記のようにして作製した実施例1～5の非水電解質二次電池A1～A5、及び比較例1～5の非水電解質二次電池X1～X5の充電保存特性の評価結果を表1に示す。

[0056] なお、電池膨化率及び容量復帰率の値はパーセント表示とした。

[0057] [表1]

		電池	正極添加 異種元素	電解液添加物質 (添加量/重量%)	60℃5 日後 電池膨化率 (%)	60℃5 日後 容量復帰率 (%)
実施例	1	A1	Zr-0.5mol% Mg-0.5mol%	VC (1.0), BDDMS (1.0)	3.2	90.7
	2	A2	Zr-0.5mol% Mg-0.5mol%	VC (1.0), BDDMS (0.5)	14.0	79.2
	3	A3	Zr-0.5mol% Mg-0.5mol%	VC (1.0), BDDMS (1.5)	4.2	75.3
	4	A4	Zr-0.5mol% Mg-0.5mol%	VC (1.0), VS (0.5)	0.8	98.2
	5	A5	Zr-0.5mol% Mg-0.5mol%	VC (1.0), VS (0.2)	9.3	77.9
比較例	1	X1	Zr-0.5mol% Mg-0.5mol%	VC (1.0)	3.2	64.1
	2	X2	Zr-0.5mol% Mg-0.5mol%	VC (1.0), ES (2.0)	62.9	73.7
	3	X3	-	VC (1.0)	6.4	74.0
	4	X4	-	VC (1.0), BDDMS (1.0)	9.0	74.8
	5	X5	-	VC (1.0), VS (0.5)	6.4	85.6

表1から明らかなように、本発明に従う電池A1～A5は、いずれも充電保存後の電

池膨化が抑制されるとともに、優れた容量復帰率を示すことがわかる。

[0058] 電解液にスルホニル基を有する化合物を添加した電池A1～A5においては、無添加である電池X1やサルファイト基を含む化合物を添加した電池X2よりも、充電保存後の電池膨化が抑制されており、容量復帰率が向上していることがわかる。

[0059] また、電解液にスルホニル基を添加した充電保存特性の向上効果は、正極の主剤であるコバルト酸リチウムにジルコニウム及びマグネシウムを添加した場合に、より顕著に現われ、コバルト酸リチウムに何も添加しない電池X3、X4及びX5では、スルホニル基を有する化合物を添加しても、充電保存による電池膨化を抑制できず、また容量復帰率向上の程度も小さいことがわかる。

## 請求の範囲

- [1] 黒鉛材料を負極活物質として含む負極と、コバルト酸リチウムを正極活物質の主成分として含む正極と、非水電解液とを備える非水電解質二次電池において、前記コバルト酸リチウムが周期律表IVA族元素及びIIA族元素を含み、かつ前記非水電解液がスルホニル基を有する化合物を0.2〜1.5重量%含んでいることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [2] 前記正極活物質中のIVA族元素がジルコニウムであり、IIA族元素がマグネシウムであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [3] 前記非水電解液がさらにビニレンカーボネートを0.5〜4重量%含んでいることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [4] 前記スルホニル基を有する化合物が、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート、及びジビニルスルホンのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [5] 前記非水電解液が、スルホニル基を有する化合物として、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートを0.5〜1.5重量%含んでいることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [6] 前記非水電解液が、スルホニル基を有する化合物として、ジビニルスルホンと0.2〜0.5重量%含んでいることを特徴とする請求項1〜5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [7] 前記非水電解液が溶媒として、ジエチルカーボネートを含んでいることを特徴とする請求項1〜6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [8] 充電終止電圧を4.3Vとした場合の、正極と負極の充電容量比が1.0〜1.2となるように前記正極活物質及び前記負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項1〜7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [9] 充電終止電圧を4.4Vとした場合の、正極と負極の充電容量比が1.0〜1.2となるように前記正極活物質及び前記負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項1〜7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [10] 黒鉛材料を負極活物質として含む負極と、周期律表IVA族元素及びIIA族元素を

含むコバルト酸リチウムを正極活物質の主成分として含む正極と、非水電解液とを備える非水電解質二次電池に用いる電解液であって、スルホニル基を有する化合物を0.2〜1.5重量%含んでいることを特徴とする非水電解質二次電池用電解液。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/40, H01M4/58, H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/40, H01M4/58, H01M4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-57234 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 February, 2001 (27.02.01), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2003-331921 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 November, 2003 (21.11.03), Full text & WO 03/77350 A1	1-10
A	JP 2000-215884 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 August, 2000 (04.08.00), Full text & US 6534216 B1 & EP 1022792 A1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 March, 2005 (28.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)).

Int. Cl. 7 H01M10/40 H01M4/58 H01M4/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 H01M10/40 H01M4/58 H01M4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-57234 A (三井化学株式会社) 2001.02.27, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-331921 A (三菱化学株式会社) 2003.11.21, 全文 &WO 03/77350 A1	1-10
A	JP 2000-215884 A (三洋電機株式会社) 2000.08.04, 全文 &US 6534216 B1 &EP 1022792 A1	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.03.2005

国際調査報告の発送日

12.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 青木千歌子

4X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477